# Ueber das Solasodin

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde

der Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Johann Wolfgang Goethe-Universität

zu Frankfurt am Main

vorgelegt von

HUA CHEN

aus Kanton (China)

1939

Ludwig Baum, Frankfurt am Main, Reineckstraße 17 – 19

1. Gutachter: Professor Dr.-Ing. H. Dieterle
2. Gutachter: Professor Dr. Diemair

Tag der mündlichen Prüfung: 19. Juni 1939.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Vorliegende Arbeit wurde im Pharmazeutischen Institut der Johann Wolfgang Goethe-Universität zu Frankfurt am Main, Direktor: Professor Dr.-Ing. H. Dieterle, ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. H. Dieterle, bin ich für die großzügige Förderung und das herzliche Entgegenkommen, das er mir in jeder Weise zuteil werden ließ, zu größtem Dank verpflichtet.

Herrn Dr. H. Rochelmeyer danke ich herzlichst für die Leitung meiner Arbeit, sowie für seine wertvollen Anregungen und sein großes Interesse, das er meiner Arbeit entgegenbrachte.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546401_0129

## Theoretischer Teil.

Solanum sodomaeum enthält nach den Untersuchungen von G. Oddo und seinen Mitarbeitern[1]) ein Glyko-Alkaloid Solanin s, das bei der Verseifung mit Salzsäure in eine Zuckerkomponente und ein Aglykon gespalten wird. Letzteres stellt das eigentliche Alkaloid Solanidin s dar. Die Untersuchungen dieses Arbeitskreises über dieses Alkaloid, die in zahlreichen Veröffentlichungen niedergelegt sind, führten zu Ergebnissen, die in einer neueren Arbeit[2]) etwa folgendermaßen formuliert sind:

Das Solanidin s besitzt die Summenformel $C_{18}H_{31}ON$; es entwickelt mit Methylmagnesiumjodid zwei Mol Methan und liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid ein amorphes Diacetylderivat. Es ist demnach die angegebene Summenformel zu $C_{18}H_{29}$ (OH) : NH aufzulösen und vermuten die Autoren ein tricarbocyclisches Grundskelett, da das Solanidin s nach ihrer Ansicht gesättigt ist. Beim Erhitzen mit Salzsäure spalten zwei Moleküle Alkaloid ein Mol Wasser ab unter Bildung eines Äthers vom Schmelzpunkt 176–77° und der Zusammensetzung $(C_{18}H_{29} : NH)_2O$.

Kurze Zeit später erschien eine Arbeit von H. Rochelmeyer[3]), die sich ebenfalls mit dem Solanidin s befaßt. Es konnte darin nachgewiesen werden, daß das Solanidin s mit Digitonin eine typische Additionsverbindung liefert und daß bei der Dehydrierung mit Selen das Auftreten von Methyl-Cylcopentenophenanthren zu beobachten war. Damit gehört das Solanidin s in gleicher Weise wie das Solanidin t zu der Reihe der sogenannten Sterinalkaloide[4]). Gleichzeitig aber war mit diesen Ergebnissen die von G. Oddo und Mitarbeitern[2]) aufgestellte Summenformel unwahrscheinlich geworden.

In einer weiteren Arbeit[4]) beschäftigt sich H. Rochelmeyer mit dieser Klasse von Alkaloiden und schlägt für das Solanidin s die neue Bezeichnung Solasodin vor. Er berichtet über neue, bei der Se-

1) C. 1905, I, 1251; 1907, I, 169; 1908, I, 473, 651.
Gazz. Chim. Ital. 41, I; 44, II, 191; 59, 155; 62, 1108; 64, 175.
2) B. 69, 283.
3) Arch. d. Pharm. 274, 543 (1936).
4) Arch. d. Pharm. 275, 336 (1937).

lendehydrierung erzielte Ergebnisse, die als basische Spaltprodukte Pyridin- und Pyrrolderivate ergaben. Die in dieser Arbeit erzielten Analysenergebnisse des Solasodin und seiner Derivate ergaben kein einheitliches Bild und erschwerten die Aufstellung einer neuen Summenformel. Außer dem Solasodin wurde bei der Verseifung des Glykoalkaloides ein anderer Körper entdeckt, den H. Rochelmeyer[4]) vorläufig als Solanosodin bezeichnet. Als einziges Derivat ergab er einwandfreie Analysen, die auf eine Summenformel $C_{27}H_{41}ON$ stimmen. Die Aufstellung einer neuen Summenformel für das Solasodin konnte aus Materialmangel nicht weiter verfolgt werden.

In neuerer Zeit berichten nun I. Z. Saiyed und D. D. Kanga[5]) über die Untersuchung der Früchte von Solanum xanthocarpum. Die Pflanze spielt in der eingeborenen Hindumedizin eine große Rolle als Heilmittel gegen Asthma, Fieber und Herzkrankheiten. Nach den Untersuchungen dieser Forscher enthält die Droge ein Glykoalkaloid Solancarpin, das bei der Verseifung außer einem Zuckeranteil das Aglykon Solancarpidin ergibt.

$C_{44}H_{77}O_{19}N$ = $C_{26}H_{43}O_3N$ + Glukose + Galaktose + Rhamnose.
Solancarpin = Solancarpidin.

Außerdem fanden sie ein Sterin der Zusammensetzung $C_{36}H_{54}O_4$, das sie als Carpesterol bezeichnen. Im Jahre 1938 berichten M. P. Gupta und S. Dutt[6]) ebenfalls über die Untersuchung von Solanum xanthocarpum. Sie erteilen dem Glykoalkaloid Solancarpin die Formel $C_{44}H_{74}O_{11}N_2$, während sie für das Aglykon Solancarpigenin die Zusammensetzung mit $C_{32}H_{54}O_2N_2$ angeben. Sie berichten weiter über ein Sterin, das Carpesterin, und ein Lacton der angeblichen Zusammensetzung $C_{28}H_{42}O_7$.

Bei einem Vergleich des Solancarpin, Solancarpidin und ihrer Derivate mit denen des Solasodin erschien die Ähnlichkeit der Konstanten sehr auffällig, sodaß an eine Identität der beiden Alkaloide gedacht werden konnte. Ich habe zu diesem Zweck eine Untersuchung der Früchte von Solanum xanthocarpum durchgeführt, über deren Ergebnisse ich in dieser Arbeit berichte[7]).

Die von den beiden indischen Autoren angegebene Gewinnungsmethode besteht im wesentlichen darin, daß sie die getrockneten Früchte von Solanum xanthocarpum nacheinander erschöpfend mit Petroläther und Alkohol extrahieren. Der Methanolrückstand wird zunächst mit Wasser und anschließend mit verdünnter Salzsäure so oft

5) C. 1937, I, 2181.
6) C. 1938, II, 3101.
7) Für die Überlassung der Früchte von Solanum xanthocarpum bin ich Herrn Dr. S. Shah zu herzlichem Dank verpflichtet.

digeriert, bis das Lösungsmittel nichts mehr aufnimmt. Die Lösungen werden zunächst mit Bleiacetat gereinigt und das überschüssige Blei mit Schwefelwasserstoff entfernt, worauf dann das Glykoalkaloid durch Neutralisation mit Ammoniak gefällt wird. Durch Umlösen aus Alkohol wurde das Glykosid mit einem Schmelzpunkt von 289° rein erhalten. Die Verseifung nehmen die Autoren mit 5%iger Schwefelsäure vor und erhalten das schwefelsaure Solancarpin, das sie mit 20%igem Ammoniak in die Base überführen und durch Extraktion mit Äther reinigen; durch Umlösen aus Methanol erhalten sie reines Solancarpin in Form von weißen Täfelchen vom Schmelzpunkt 198°. Die Ausbeute an Glykoalkaloid betrug nach ihren Angaben 1,3%, bezogen auf das Gewicht der getrockneten Früchte. Bei der Verseifung von Solancarpin erhalten sie aus 20 g Substanz nur 4,6 g Solancarpidin, das sind nicht ganz 50 % der Theorie.

Um die beiden Alkaloide Solasodin und Solancarpidin vergleichen zu können, habe ich gleichzeitig eine kleine Menge Früchte von Solanum sodomaeum untersucht [8]).

Letztere erhielt ich in relativ frischem Zustand und wurden daher 10 kg dieser Beeren mehrere Tage im Trockenschrank vorgetrocknet. Nach dem Mahlen wurden sie unter Essigsäure-Zusatz längere Zeit mit Alkohol ausgerührt. Die alkoholische Lösung wurde im Vakuum eingeengt und der zähe, schwarze Rückstand in verdünnter Essigsäure aufgenommen und mit Ammoniak gefällt. Diese Operation wurde so oft wiederholt, bis die alkalische Flüssigkeit kaum mehr gefärbt war. Der Niederschlag wurde getrocknet und mit Methanol extrahiert. Eine beträchtliche Menge des so gewonnenen Rohmaterials (bis zu 30 %) blieb ungelöst in der Hülse und zeigte keinerlei Alkaloid-Reaktionen. Aus dem Methanolextrakt wurde das Glykoalkaloid durch vorsichtigen Wasserzusatz zur Abscheidung gebracht. Diese Reinigungsmaßnahme mußte ebenfalls mehrmals wiederholt werden, bis sich das Glykosid aus verdünntem Methanol umlösen ließ.

Durch Verseifung mit methylalkoholischer Salzsäure erhält man daraus annähernd 45 % an Aglykon in nicht allzu reinem Zustand. Das Solasodin wurde abwechselnd aus Aceton und Essigester umgelöst, bis es den konstanten Schmelzpunkt 199° besaß. Es zeigte sich dabei, daß alle anfallenden Kristallfraktionen eine positive Rosenheim-Reaktion gaben. Da der Ausfall dieser Reaktion mit zunehmendem Umlösen schwächer wurde, konnte man daraus schließen, daß ein zweiter Körper bei der Verseifung entstanden war und dem Solasodin hartnäckig anhaftete. Es gelang durch wiederholte Extraktion mit Äther

8) Für die Überlassung der Früchte von Solanum sodomaeum bin ich der Firma M. Herb, Napoli, zu Dank verpflichtet.

und Chromatographieren mit Aluminiumoxyd diese Substanz in der Mutterlauge soweit anzureichern, daß sie kristallin erhalten werden konnte. Sie erwies sich als identisch mit dem von H. Rochelmeyer[4]) beschriebenen Solanosodin vom Schmelzpunkt 176°.

Die bei der Aufarbeitung der Früchte von Solanum sodomaeum gewonnenen Erfahrungen wurden bei der späteren Gewinnung von Solancarpin zur Gestaltung einer besseren Arbeitsweise nutzbringend verwertet. Zunächst erwies sich die Feinheit der gemahlenen Früchte als ungenügend, da die Kerne die Prozedur des Mahlens unbeschädigt überstanden und auch noch nach der Extraktion eine relativ große Menge an Alkaloid enthielten. Weiterhin war zu beobachten, daß bei der Aufarbeitung des ersten Methanolrückstandes dieser aus essigsaurer Lösung zwar durch mehrfaches Fällen mit Ammoniak gereinigt werden konnte, daß aber trotzdem noch eine große Menge von zum Teil unangenehmen Begleitsubstanzen in dem Rohglykosid vorhanden waren. Die dadurch erforderliche Reinigung durch Lösen in Methanol und Fällen mit Wasserzusatz erwies sich einmal als sehr verlustreich und zum zweiten sehr zeitraubend.

Die Aufarbeitung der Früchte von Solanum xanthocarpum geschah deshalb nach einer etwas abgeänderten Arbeitsweise. Die getrockneten Früchte wurden zu feinem Pulver vermahlen und etwa 10 Tage lang erschöpfend mit Petroläther extrahiert. Die anschließende Extraktion mit Methanol wurde so lange fortgesetzt, bis das Methanol keinen Rückstand mehr hinterließ. Das Lösungsmittel wurde nun im Vakuum abgedampft und der Rückstand in verdünnter Essigsäure aufgenommen, die essigsaure Lösung wurde mehrere Stunden mit aktivierter Kohle heiß gerührt und mit Natronlauge in der Hitze gefällt. Nach dem Erkalten wurde abgesaugt und der Niederschlag getrocknet.

Diese Operation wurde so oft wiederholt, bis die saure Lösung kaum mehr schwach gelb gefärbt war. Man erhält auf diese Weise das Glykosid in rein weißer, kristalliner Form vollkommen frei von Begleitsubstanzen. Die Ausbeute betrug 1,3 %, bezogen auf das Gewicht der getrockneten Droge. Diese Menge bedeutet zunächst keine Erhöhung der Ausbeute, verglichen mit den Angaben von I. Z. Saiyed und D. D. Kanga[5]).

Das so erhaltene Glykosid wurde mit methylalkoholischer Salzsäure verseift. Die in einer Ausbeute von 49 % anfallenden Chlorhydrate ergaben nach dem Lösen in Methanol und Fällen mit Ammoniak direkt das reine Solancarpidin vom Schmelzpunkt 199° in quantitativer Ausbeute. Die von den indischen Autoren erzielte Ausbeute betrug dagegen 23 %, was zeigt, daß bei ihrer Verseifung ein Glykoalkaloid von weniger großem Reinheitsgrad vorgelegen haben muß.

Auch beim Umlösen von Solancarpidin konnte beobachtet werden, daß die einzelnen Fraktionen mit Trichloressigsäure eine Rotfärbung gaben. Die dafür verantwortliche Substanz wurde nach den beim Solasodin beschriebenen Methoden entfernt und erwies sich ebenfalls als identisch mit Solanosodin.

Das entstandene Solancarpidin zeigte im Mischschmelzpunkt mit Solasodin – ebenso wie ihre entsprechenden Glykoside – keine Depression. Da dieser Beweis einer Identität der beiden Alkaloide unter Umständen nicht genügen konnte, wurde zum Vergleich auch die Drehung der beiden Alkaloide herangezogen. Beide sind linksdrehend und beträgt die optische Aktivität $[\alpha]_D^{20^0} = -92{,}4^0$ bei beiden Körpern. Außerdem wurden alle in dieser Arbeit beschriebenen Derivate von beiden Alkaloiden hergestellt, dabei ergab sich ihre völlige Identität, worauf schon in der Zwischenzeit L. H. Briggs[9]) hingewiesen hatte, in allerdings nicht ausreichender Beweisführung. Die Namen Solancarpin, Solancarpidin und Solancarpigenin sind damit aus der Literatur zu streichen.

In einigen in der Zwischenzeit erschienenen Arbeiten beschäftigt sich nun L. H. Briggs[10]) mit der Aufstellung einer neuen Summenformel für das Solasodin, er kommt dabei zu dem gleichen Ergebnis wie I. Z. Saiyed und D. D. Kanga[5]) und erteilt damit dem Solasodin die Summenformel $C_{26}H_{43}O_3N$.

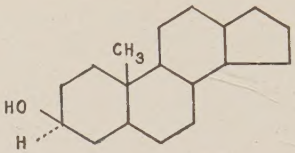
Da die Ergebnisse von M. P. Gupta und S. Dutt[6]) zu dieser Formel in erheblichem Widerspruch standen, und es H. Rochelmeyer[4]) zunächst nicht gelungen war, eine einwandfreie Summenformel aufzustellen, war meine Aufgabe mit der Untersuchung des Solasodins und seiner Derivate gegeben mit dem Zweck, die empirische Zusammensetzung des Alkaloides zu ermitteln.

Da nach H. Rochelmeyer[4]) die Hauptschwierigkeit bei den Analysen des Solasodin darin lag, daß das Alkaloid Kristallwasser recht fest gebunden enthält, wurde das Solasodin aus wasserfreiem Aceton oder Essigester umgelöst. Dabei ist zu bemerken, daß das Produkt vom Schmelzpunkt 199° noch ca. 30 mal umkristallisiert wurde, um alles Kristallwasser zu entfernen. Die jetzt erhaltenen Analysenergebnisse deuten auf eine Formel $C_{26}H_{41}O_2N$ oder auf $C_{27}H_{43}O_2N$ hin. Im experimentellen Teil sind deshalb zum Vergleich die Werte für die angegebenen Summenformeln und die jeweils um $H_2$ ärmeren Formeln angegeben.

9) C. 1938, II, 1606.
10) Journ. American. Chem. Soc. 59, 7.
Journ. Chem. Soc. London 59, 2467.

Bei der Bestimmung der aktiven Wasserstoffatome entwickelte das Solasodin mit Methylmagnesiumjodid zwei Mol Methan. Eine durchgeführte Methoxyl- oder Äthoxylbestimmung verlief negativ. Die Bestimmung der Methylimidgruppen lieferte Werte von 1,6 % $CH_3$, für eine Methylimidgruppe würde sich aber für $C_{27}H_{43}O_2N$ 3,6 % Methyl berechnen. Es ist eher anzunehmen, daß der teilweise positive Ausfall der Bestimmung irregulär ist, als daß eine vorhandene Methylimidgruppe sich der Bestimmung teilweise entzogen hätte.

Durch die Arbeit von H. Rochelmeyer[3]) stand für den stickstoffreien Teil des Solasodins folgende Teilstruktur fest:



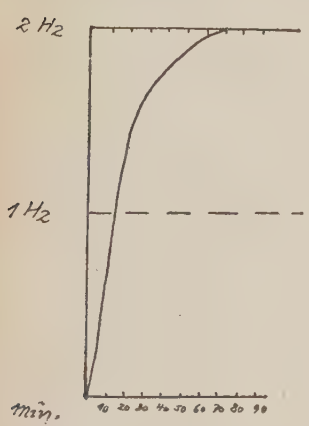

Der positive Ausfall einer Digitoninfällung war beweisend für die cis-Stellung einer Hydroxylgruppe am $C_3$-Atom zu einer Methylgruppe am $C_{10}$-Atom. Diese Tatsache wurde noch erhärtet durch die Einwirkung von Essigsäureanhydrid bezw. Benzoylchlorid auf Solasodin.

Läßt man nämlich auf Solasodin in Pyridin in der Kälte Essigsäureanhydrid einwirken, so erhält man ein schön kristallisierendes Acetat vom Schmelzpunkt 194°. Eine Bestimmung der im Molekül vorhandenen Acetylgruppen zeigt eindeutig, daß ein Acetylrest im Molekül vorhanden ist. Bei der Verseifung liefert das Acetat reines Solasodin zurück. Auch die Benzoylierung ergibt in quantitativer Ausbeute ein schön kristallisiertes Benzoat vom Schmelzpunkt 217°.

Daß bei beiden Substanzen die OH-Gruppe am $C_3$-Atom acyliert wird, geht daraus hervor, daß beide Acylverbindungen nicht mehr mit Digitonin fällbar sind. Die Analysenwerte des Acetats stimmen auf die Formel $C_{27}H_{41}O_2N$ für das Solasodin, nach 10 maligem Umlösen dieser Substanz, ohne irgend welche Änderung der Konstanten, passen jetzt die Analysen (b) auf die wasserstoffreichere Formel $C_{27}H_{43}O_2N$. Das Benzoat gibt bei der Elementar-Analyse Werte, die gut auf ein Monobenzoat der Formel $C_{27}H_{43}O_2N$ stimmen, obwohl eine ausgeführte Molekulargewichtsbestimmung Werte ergab, die für ein Dibenzoat sprechen.

Demnach besitzt das Solasodin zwei Sauerstoffatome, von denen das eine in Form einer alkoholischen Hydroxylgruppe am $C_3$-Atom sitzen muß.

Das Solasodin läßt schon bei der qualitativen Prüfung mit Kaliumpermanganat oder Brom erkennen, daß es nicht gesättigt sein kann. Die ausgeführte Hydrierung in Eisessig mit Platinoxyd als Katalysator ergibt eine Wasserstoffaufnahme, die zwei Doppelbindungen entsprechen würde. Beim Aufarbeiten kristallisiert das hydrierte Produkt aus einer Mischung von Chloroform, Methanol und Aceton in derben Prismen, die den Schmelzpunkt 288 ° besitzen. Die Substanz ist schwach linksdrehend, die optisch Aktivität beträgt $[\alpha]_D^{18^0} = -4{,}9^0$. Da das hydrierte Produkt schlecht umzulösen war, wurde es in einem Falle in sein Acetat übergeführt, wobei zu erwarten war, daß dieses leichter löslich sein würde.




Das in der Eisessiglösung befindliche, hydrierte Solasodin wurde deshalb nach dem Verdünnen mit Wasser durch Zusatz von Ammoniak gefällt und nach dem Trocknen auf kaltem Wege in Pyridin acetyliert. Das Acetylprodukt läßt sich in der Tat leicht aus Methanol-Chloroform umlösen und bildet weiße Blättchen vom Schmelzpunkt 214 °. Der Mischschmelzpunkt mit hydriertem Solasodin vom Schmelzpunkt 288 ° zeigt keine Depression. Diese Beobachtung ist keineswegs erstaunlich, da diese Tatsache vom Solatubin her bekannt ist. Das acetylierte Produkt gibt im Gegensatz zum hydrierten Solasodin keine Digitonin-Fällung mehr.

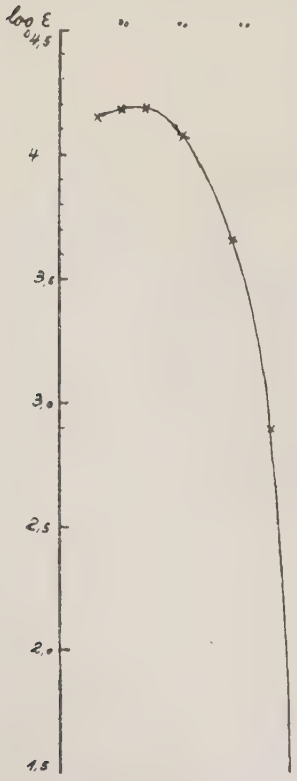
Verseift man nun dieses Acetylprodukt mit methyl-alkoholischer Kalilauge, so erhält man überraschender Weise nicht das hydrierte Solasodin vom Schmelzpunkt 288 °, zurück, sondern so entstehen blättchenförmige Nadeln vom Schmelzpunkt 209 °. Der Mischschmelzpunkt mit dem hydrierten Acetat liegt bei 185 °, während der Mischschmelzpunkt mit hydriertem Solasodin keine Depression zeigt.

Die Analysenergebnisse des hydrierten Solasodin stimmen am besten auf die Formeln $C_{26}H_{45}O_2N$ oder $C_{27}H_{47}O_2N$, während das Acetat sich nur von einem Monoacetat der Formel $C_{27}H_{45}O_2N$ ableiten läßt.

Nach diesen Ergebnissen war für das Solasodin die Summenformel $C_{27}H_{43}O_2N$ wahrscheinlich geworden; die um 2 Wasserstoffatome ärmere Formel, die eine leichtere Beziehung zu dem Solatubin ermöglicht hätte, ist aus analytischen Gründen unwahrscheinlicher. Das Alkaloid nimmt die 2 Doppelbindungen entsprechende Menge Wasser-

stoff auf, womit allerdings nicht gesagt werden kann, daß im Molekül zwei Doppelbindungen vorhanden sind. Es könnte auch der Fall sein, daß eine vorhandene Ketogruppe hydriert worden wäre. Allerdings reagiert das Solasodin nicht mit Ketonreagentien, was wieder eine schwer reaktionsfähige Ketogruppe, etwa an $C_{11}$, zu Voraussetzung haben müßte. Eine Bestimmung der aktiven Wasserstoffatome in dem hydrierten Produkt war nicht zu erreichen, weil die Substanz in fast allen Lösungsmitteln unlöslich ist.

Die Funktion des einen Sauerstoffatoms ließ sich also zunächst nicht beweisen; das zweite Sauerstoffatom liegt in Form einer sekundären alkoholischen Hydroxylgruppe am $C_3$-Atom vor. Daß es sich tatsächlich um eine sekundäre alkoholische Hydroxylgruppe handelt, konnte bewiesen werden durch die Überführung des Solasodins in ein Keton durch Behandlung mit tertiärem Aluminiumbutylat. Das entsprechende Keton kristallisiert aus Essigester oder Aceton in schönen Prismen vom Schmelzpunkt 184° bis 185°. Die Analysenergebnisse stimmen am besten für die Formel $C_{27}H_{41}O_2N$.




Die optisch inaktive Substanz läßt sich mit Digitonin nicht mehr fällen. Eine Aufnahme der Absorption im Ultraviolett dieses Ketons ergab neben einer untergeordneten Ketobande bei 270-80 mμ ein charakteristisches Maximum bei 232 mμ und der Höhe log. E = 4,18. Diese Absorption ist geeignet, einige weitere Aussagen über den Bau des Ketons zu machen.

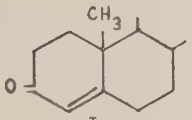
Es war nämlich zu erwarten, daß dieses Keton das Analogon des Cholestenons sein würde. Die Versuche, die mit Cholestenon unternommen wurden [11]), um die Lage der Doppelbindung zur Ketogruppe festzustellen, führte zu widersprechenden Ergebnissen. Erst die optische Untersuchung des Cholestenons brachte durch die Arbeiten von Menschick, Page und Bossert [12]) die endgültige Entscheidung. Sie zeigten

11) Lettré-Inhoffen: Über Sterine.
12) A. 495, 225.

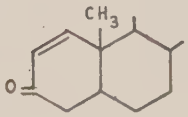
durch Vergleich der Absorptionsspektren α,ß- und ß,γ-ungesättigter Ketone, daß Cholestenon nur ein α,ß-ungesättigtes Keton sein konnte. α,ß-ungesättigte Ketone zeigen bei der Absorption im Ultraviolett eine hohe Bande zwischen 230 und 240 mμ und der Höhe log. K ~ 4.

| | Lage | Höhe (log. K) |
|---|---|---|
| Mesityloxyd [13]) | 235 m | 4,15 |
| Pulegon [13]) | 242 m | 3,95 |
| Δ 4-Androstendion [14]) | 240 m | 4,22 |
| Cholestenon [12]) | 240 m | 4,21 |
| Solatubenon [4]) | 237 m | 4,2 |
| Keton aus Solasodin | 232 m | 4,18 |

Somit kommen für das entstandene Keton, da die Stellung der CO-Gruppe am $C_3$-Atom gegeben ist, nur zwei Formulierungen in Betracht:



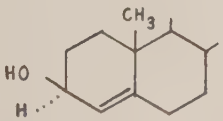

I.



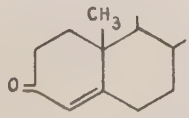

II.

Für die Bildung dieser beiden Ketone I und II aus dem Solasodin sind drei Möglichkeiten gegeben:

1)

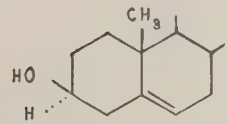



III.

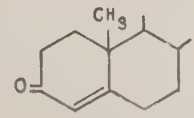



I.

2)



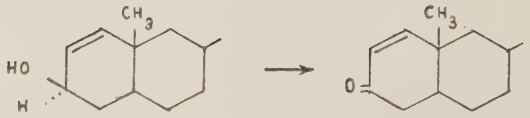

IV.




I.

13) A. 495, 225.
14) B. 70, 2137.

3)



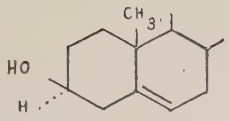

V. II.

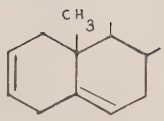
Im ersten Fall wäre ein α,ß-ungesättigtes Keton aus einem α,ß-ungesättigtes Solasodin entstanden; dieses Solasodin sollte dann eine positive Rosenheim-Reaktion geben. Das gleiche Keton (I) könnte auch aus einem ß,γ-ungesättigten Solasodin entstanden sein (2), wobei in Analogie zum Solatubin und Cholesterin die Doppelbindung bei der Bildung des Ketons von $C_{5-6}$ nach $C_{4-5}$ gewandert wäre. In diesem Falle müßte das Keton im Gegensatz zur ersten Möglichkeit bei der Reduktion mit Aluminiumisopropylat ein Reduktionsprodukt liefern, das vom Ausgangsmaterial verschieden wäre. Der dritte Fall gibt die Bildung eines α,ß-ungesättigten Ketons wieder, bei dem sowohl im Solasodin als auch im entsprechenden Keton die Doppelbindung von $C_{1-2}$ nach $C_2$ liegen muß. Auch hier sollte das Solasodin mit Trichloressigsäure eine Rotfärbung geben, während die Reduktion des Ketons mit Aluminiumisopropylat Solasodin zurückliefern müßte.

Die Absorptionskurve in Ultraviolett beweist, daß die Doppelbindung im vorliegenden Keton in α,ß-Stellung zur Ketogruppe steht. Es ist also nur noch zwischen den beiden Formeln I und II zu unterscheiden. Aus Analogieschlüssen steht zu erwarten, daß die Formel I die Verhältnisse richtig wiedergibt, was aber noch entscheidend bewiesen werden muß. Weiterhin kann man annehmen, daß die in Konjugation zur Ketogruppe stehende Doppelbindung bei der Bildung des Ketons aus dem Solasodin von $C_{5-6}$ nach $C_{4-5}$ gewandert ist. Für diese Annahme spricht, daß Solasodin keine Rotfärbung mit Trichloressigsäure gibt, wie es von einem Solasodin der Formel III oder V zu erwarten wäre.

Eine weitere Stütze dafür sind die Untersuchungen am Solanosodin, das als zweiter Körper bei der Verseifung des Solasonins aufgefunden wurde. Nach den vorliegenden Analysenergebnissen [4]) hat dieser Körper die Zusammensetzung $C_{27}H_{41}ON$, ist also ein Solasodin minus ein Wasser. Da das Solanosodin mit Digitonin nicht mehr fällbar ist, muß die Wasserabspaltung an der OH-Gruppe am $C_3$-Atom erfolgt sein. Für die Bildung eines solchen Diens kommen folgende Möglichkeiten in Betracht:

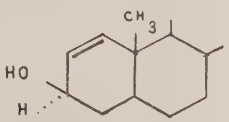
IV.

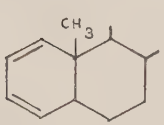



VI.

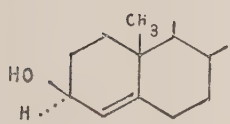
V.

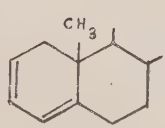



VII.

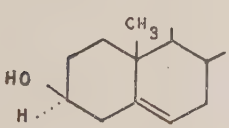
III.

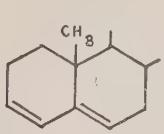



VIII.

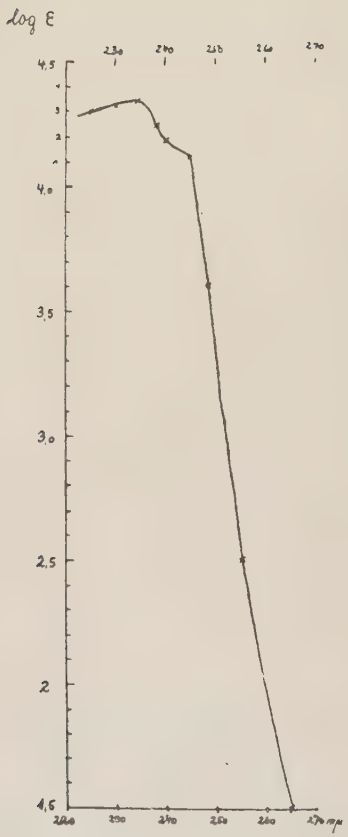
IV.




IX.

Von diesen vier möglichen Dienen ist das 2,5-Dien (VI) zunächst von den anderen dadurch verschieden, daß es die beiden Doppelbindungen nicht in Konjugation enthält. Die Diene VII und VIII besitzen ein System konjugierter Doppelbindungen, die in einem Ring liegen. Ihre Absorption im Ultraviolett müßte sehr hoch sein und im Gebiet von 260 – 300 mμ in Erscheinung treten; außerdem sollten sie das typische Reagens auf konjugierte Doppelbindungen, Maleinsäureanhydrid, in normaler Weise addieren und sich durch Natrium und Amylalkohol hydrieren lassen. Ein Δ 3,5-Dien (IX) besitzt zwei konjugierte Doppelbindungen, die sich in zwei Ringen befinden; demnach müßte es eine starke Absorption im Ultraviolett zeigen, die im Gebiet von 220 – 250 mμ zu erwarten wäre. Es dürfte weder in normaler Weise Maleinsäureanhydrid addieren, noch sich durch Natrium und Amylalkohol hydrieren lassen. Ein solches Δ 3,5-Dien hat aber zu seiner Voraussetzung das Vorliegen einer Doppelbindung im Solasodin von $C_5$ nach $C_6$, da nach dem negativen Ausfall der Rosenheim-Reaktion die Formelbilder III und V unwahrscheinlich sind.




Das Solanosodin gibt eine positive Rosenheim-Reaktion, was auf die Konjugation der Doppelbindungen hinweist; nach den Untersuchungen von R. Schoenheimer und E. A. Evans[15]) geben nur solche Körper eine Violettfärbung mit Trichloressigsäure, die entweder konjugierte Doppelbindungen besitzen, oder wie α,ß-ungesättigte Alkohole solche leicht mit dem Reagens zu bilden vermögen. Eine Aufnahme der Absorption im Ultraviolett des Solanosodin ergab ein charakteristisches Maximum bei 234 mμ von der Höhe log. E = 4,34 neben einer untergeordneten Bande bei 245 mμ.

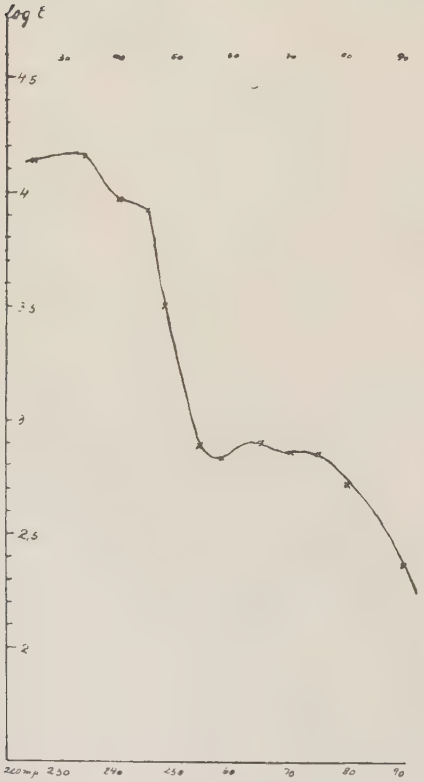
15) Journ. Organ. Chem. I, 575.

| | Konjugierte Doppelbdgn. in Ringen | Literat. | Lage d. Maximums mμ | Höhe (log. E) |
|---|---|---|---|---|
| Δ 2,4-Cholestandien | 1 | 15) | 260 | |
| Ergosterin | 1 | B.69,669 | 260 – 90 | 4,1 |
| Δ 7-Dehydrocholesten | 1 | B.69,669 | 260 – 90 | 4,03 |
| Progesteron-enolacetat | 2 | B.70,2128 | 240 | 4,19 |
| Testosteron-diacet. | 2 | B.70,2128 | 240 | 4,25 |
| Cholestenon-enolacetat | 2 | B.70,2128 | 240 | 4,22 |
| Choladiensäure | 2 | H.241,65 | 235 | 4,25 |
| Dioxycholadiensäure | 2 | H.241,65 | 248 | 4,14 |
| Δ 3,5-Cholestan-dien | 2 | 15) | 229 – 44 | 4,33 |
| Solatubien | 2 | 4) | 228 | 4,33 |
| Solanosodin | 2 | | 234 | 4,34 |

Nach diesem Ergebnis sind die beiden Doppelbindungen konjugiert und stehen in zwei Ringen. Das Solanosodin kann demnach nur die Formel IX besitzen. Damit ist auch die Wahrscheinlichkeit erhöht, daß die in Frage kommende Doppelbindung im Solasodin von $C_5$ nach $C_6$ steht.

Zur vergleichenden Untersuchung wurde noch ein Dien auf andere Weise bereitet, durch Erhitzen von Solasodin mit Aluminiumoxyd im Vakuum erhält man ein Wasserabspaltungsprodukt, das zunächst einen Schmelzpunkt von 120 – 50° zeigt und mit Trichloressigsäure eine starke Rotfärbung gibt. Dieses Produkt gibt im Mischschmelzpunkt mit Solanosodin keine Depression. Aus dem unscharfen Schmelzpunkt geht schon hervor, daß es sich hierbei um ein Gemisch handelt. Die Aufnahme der Absorption im Ultraviolett dieses Gemisches zeigt die charakteristischen Maxima des Solanosodins bei 234 und 245 mμ, außerdem aber noch starke Absorption in der Gegend von 250 – 290 mμ. Behandelt man dieses Gemisch längere Zeit mit verdünnter Salzsäure, so steigt der Schmelzpunkt allmählich bis 170 – 73° und auch dieses Produkt gibt mit Solanosodin keine Depression. Diese beiden Tatsachen zwingen zu der Annahme, daß – ähnlich wie bei den Verhältnissen des Solatubien – bei der Bildung des Diens aus Aluminiumoxyd ein Gemisch von Dienen gebildet wird, die teilweise die konjugierten Doppelbindungen in einem Ring enthalten. Darauf deutet schon die starke Absorption des Gemisches im Gebiet von 260 – 90 mμ hin. Außerdem findet sich damit in guter Übereinstimmung die Tatsache, daß durch den Einfluß von Säure der-

artige Δ 2,4-Diene in Δ 3,5-Diene umgelagert werden, was sich im vorliegenden Falle aus der Angleichung des Schmelzpunktes ergibt.




Diese Ergebnisse lassen eine weitgehende Analogie im Bau des stickstoffreien Teils mit dem Solatubin und seinen Derivaten erwarten. Fraglich ist dagegen die Bindung des Stickstoffs für den G. Oddo und seine Mitarbeiter[2]) die Gruppierung: $\begin{matrix} RC \\ RC \end{matrix} > NH$ annehmen. Zum Beweis dafür führen sie unter anderem die Bildung eines Azokörpers aus dem Solasodin bei der Behandlung mit salpetriger Säure an. Ich habe diesen Versuch nach ihren Angaben wiederholt und gefunden, daß dabei ein Produkt vom Schmelzpunkt 195° (u. Zers.) entsteht, das beim Lösen in Methanol und Versetzen mit einem Tropfen Ammoniak sofort das Solasodin zurückliefert. Es handelt sich also wahrscheinlich um die Bildung eines salpetrigsauren Salzes.

Weiterhin habe ich das Solasodin-Jodmethylat hergestellt, das allerdings sehr schwer zu reinigen war und deshalb aus seinen Analysenergebnissen ohne weiteres kein Schluß gezogen werden kann. Eine kleine Menge dieses Jodmethylats wurde mit feuchtem Silberoxyd behandelt und das gebildete Produkt im Vakuum destilliert. In Analogie zum Solatubin entstand aber auch hier das Solasodin zurück. Diese Ergebnisse sprechen für das Vorliegen eines tertiären Stickstoffatoms. Eine endgültige Entscheidung muß jedoch weiteren Versuchen überlassen bleiben, wie auch die Funktion des zweiten Sauerstoffatoms aufzuklären ist.

## Experimenteller Teil.

### Darstellung von Solasodin.

a) aus Solanum sodomaeum.

12 kg Beeren von Solanum sodomaeum wurden gevierteilt und im Trockenschrank sechs Tage vorgetrocknet; nach dem Mahlen wurden sie unter Zusatz von Essigsäure 12 Tage lang mit ca. 20 Liter vergälltem Alkohol kalt ausgerührt. Die Flüssigkeit wurde dann durch Pressen, Kolieren und Filtrieren vom Rückstand abgetrennt. Letzterer enthielt vor allem die Kerne, die das Mahlen unbeschädigt überstanden hatten und noch relativ große Mengen Alkaloid enthielten.

Die alkoholische Lösung wurde dann so weit als möglich im Vakuum eingeengt und der Rest des Alkohols auf dem Wasserbad entfernt. Der jetzt verbleibende, zähe, schwarze Rückstand wurde mit verdünnter Essigsäure aufgenommen und mit Ammoniak gefällt; diese Prozedur wurde so oft wiederholt, bis die ammoniakalische Flüssigkeit nicht mehr gelb gefärbt war. Der Niederschlag wurde auf Tontellern getrocknet. (Ausbeute: 115 g). Dieses Rohmaterial wurde mit Aluminiumoxyd gemischt und im Soxleth nacheinander mit Petroläther und Methanol extrahiert; der Methanolrückstand betrug 85 g. Das trockne Rohmaterial wurde nun in Methanol gelöst und durch vorsichtigen Wasser-Zusatz ausgefällt; nachdem das Produkt so weit gereinigt war, ließ es sich aus 50–60%igem Methanol umlösen. Das annähernd reine Glykosid wurde nach folgender Vorschrift verseift:

20 g Rohglykosid wurden in 250 ccm 5%iger methylalkoholischer Salzsäure unter Rühren 3 Stunden erhitzt, die ausgefallenen Chlorhydrate nach dem Erkalten abfiltriert, getrocknet und gewogen; die Ausbeute betrug 9 g. Das Chlorhydrat wurde in verdünntem Methanol gelöst und die Basen durch Ammoniak-Zusatz in der Hitze gefällt.

Durch Umlösen aus Aceton oder Methanol wurde das Alkaloid gereinigt. Es zeigte sich jedoch, daß alle anfallenden Kristallfraktionen eine positive Rosenheim-Reaktion gaben. Deshalb wurde das Alkaloid der chromatographischen Adsorptionsanalyse unterworfen.

So wurde zum Beispiel 12 g Alkaloid in 50 ccm Chloroform gelöst und in einen Kapsenberg-Perkolator in Aluminiumoxyd eingesogen. Das Chromatogramm wurde mit Cloroform entwickelt. Im Ganzen wurden 7 Fraktionen aufgefangen.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 1. | 30 ccm | Rosenheim-Reaktion: | | + |
| 2. | 30 ccm | " | " : | +++++ |
| 3. | 20 ccm | " | " : | + + |
| 4. | 20 ccm | " | " : | + |
| 5. | 40 ccm | " | " : | + |
| 6. | 40 ccm | " | " : | − |
| 7. | 600 ccm | " | " : | − |

Die Fraktionen 6 und 7 ergaben einen Gesamtrückstand von 2,9 g einer festen, weißen Substanz vom Schmezlpunkt 200 °. Die Fraktionen 1 – 5 hinterließen 6,9 g weißer Substanz, die eine positive Rosenheim-Reaktion gaben. Durch zahlloses Umlösen aus Essigester wurde das Solasodin gereinigt und der Schmelzpunkt 200 ° erreicht. Die Substanz, die für den positiven Ausfall der Rosenheim-Reaktion verantwortlich war, befand sich in den Mutterlaugen.

b) aus Solanum xanthocarpum.

5 kg getrockneter Früchte von Solanum xanthocarpum wurden gemahlen und 8 Tage mit Petroläther ausgezogen; anschließend wurde die Droge erschöpfend mit Methanol extrahiert. Der Methanolrückstand wurde in verdünnter Essigsäure aufgenommen, mit Kohle ausgerührt und mit Natronlauge heiß gefällt. Nach dem Erkalten wurde abgesaugt und der Niederschlag getrocknet. Diese Operation wurde so lange wiederholt, bis die s a u r e Lösung kaum mehr gefärbt war. Man erhielt auf diese Weise das fast rein weiße Glykosid in einer Menge von 130 g. Es wurde dann nach folgender Vorschrift verseift:

53 g Glykosid wurden unter Rühren in 600 ccm Methanol und 100 ccm konzentrierter Salzsäure 5 Stunden erhitzt; ausgefallen waren 25 g Chlorhydrat, die abfiltriert wurden. Durch Umlösen aus Methanol kann es noch weiter gereinigt werden.

Insgesamt wurden 63,5 g Chlorhydrat erhalten; sie wurden in 3 Liter Methanol und 400 ccm Wasser gelöst und in der Hitze unter Rühren alkalisch gemacht. Nach dem Abkühlen wird das Krstallisat abgesaugt, mit Wasser durchgerührt und gut getrocknet. Die Ausbeute betrug 39,25 g vom Schmelzpunkt 196 – 97 °. Die Mutterlauge wurde mit 1 Liter Wasser versetzt und der Niederschlag wie oben behandelt; Aus-

beute 15 g vom Schmelzpunkt 190–92°. Die Mutterlauge wurde im Vakuum zur Trockne verdampft, mit Wasser aufgenommen, abgesaugt und getrocknet. Ausbeute 2,3 g, vom Schmelzpunkt unter 150°. Die Gesamtausbeute betrug somit 56,5 g.

Das Solancarpidin läßt sich aus Aceton, Benzol, Essigester oder Methanol umlösen. Alle Fraktionen zeigen dabei eine positive Rosenheim-Reaktion, die auch nach öfterem Umlösen nur langsam schwächer wird. Auskochen mit trockenem Äther schwächt die Reaktion zwar ab, bringt sie jedoch nicht ganz zum Verschwinden. Zur weiteren Reinigung wurde daher das Solancarpidin chromatographiert.

24 g Solancarpidin wurden in 50 ccm Chloroform gelöst und nach dem Abkühlen in eine Aluminiumoxyd-Schicht im Kapsenberg-Perkolator eingesogen. Es wird dann ohne Vakuum mit Chloroform entwickelt. Im Ganzen wurden 10 Fraktionen aufgefangen.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 1. | 63 ccm | Rosenheim-Reaktion: | | +++ |
| 2. | 21 ccm | „ | „ : | + |
| 3. | 20 ccm | „ | „ : | – |
| 4.–10. | je 100 ccm | „ | „ : | – |

Die Fraktionen 1 und 2 wurden unter Methanol-Zusatz bis zur beginnenden Kristallisation eingeengt. Die Ausbeute betrug 4,4 g weißer Substanz mit negativer Rosenheim-Reaktion. Die Mutterlaugen wurden beiseite gestellt und später verarbeitet. Die Fraktionen 3–10 wurden ebenfalls unter Methanolzusatz eingeengt und ergaben 19,5 g Kristallisat mit negativer Rosenheim-Reaktion. Die Mutterlaugen dieser Fraktionen wurden mit den oben erwähnten vereinigt.

In einem anderen Falle wurden 14 g Solancarpidin in 60 ccm Chloroform gelöst und im Kapsenberg-Perkolator wie üblich chromatographiert. Folgende Fraktionen wurden aufgefangen:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 1. | 25 ccm | Rosenheim-Reaktion: | | +++ |
| 2. | 25 ccm | „ | „ : | +++ |
| 3. | 25 ccm | „ | „ : | + |
| 4. | 25 ccm | „ | „ : | + |
| 5.–10. | je 100 ccm | „ | „ : | – |

Die ersten vier Fraktionen wurden wieder unter Methanolzusatz eingeengt und ergaben 6,05 g Kristallisat mit positiver Rosenheim-Reaktion. Die fünfte bis zehnte Fraktion ergaben in glecher Weise behandelt 7 g Kristallisat mit negativer Rosenheim-Reaktion. Alle Rückstände aus den Fraktionen und die Rückstände der eingedampften

Mutterlaugen, die eine positive Rosenheim-Reaktion zeigten, wurden eingedampft und wiederholt mit Äther extrahiert. Auf diese Weise gelang es allmählich, die Verunreinigung abzutrennen. Das Solancarpidin wurde zur Analyse ca. 30 mal aus Essigester umgelöst. Es zeigte den Schmelzpunkt 197–98 ° und gibt im Mischschmelzpunkt mit Solasodin keine Depression.

**Analysen-Ergebnisse:**

3,755 3,965 mg Substanz: 10,75 11,34 mg $CO_2$;
3,38 3,60 mg $H_2O$.
6,393 4,302 mg Substanz: 0,201 ccm $N_2$ (745 mm, 23 °)
0,133 ccm $N_2$ (745 mm, 22 °)

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | gef.: | C 78,08% | H 10,07% | N 3,55% |
| | | 78,00 | 10,16 | 3,51 |
| $C_{26}H_{39}O_2N$ | ber.: | C 78,52 | H 9,89 | N 3,53 |
| $C_{26}H_{41}O_2N$ | ber.: | C 78,13 | H 10,34 | N 3,51 |
| $C_{27}H_{41}O_2N$ | ber.: | C 78,77 | H 10,04 | N 3,40 |
| $C_{27}H_{43}O_2N$ | ber.: | C 78,38 | H 10,48 | N 3,39 |

Bestimmung der aktiven Wasserstoffatome:

6,033 mg Substanz: 0,705 ccm $CH_4$ (748 mm, 20 °).

| | | |
|---|---|---|
| | gef.: | Vo = 0,644 ccm $CH_4$ (760 mm, 0 °) |
| $C_{26}H_{41}O_2N$ | ber.: | Vo = 0,676 ccm $CH_4$ (760 mm, 0 °) |

Polarisation:

24,048 mg Substanz: in 10 ccm Benzol (1 = 2 dm)
$\alpha = -0{,}445^0$; $[\alpha]_D^{20\,0} = -92{,}4^0$.

Eine Bestimmung von Methoxylgruppen war negativ. Methylimidgruppenbestimmung:

11,300 mg Substanz ergaben 1,796 mg AgJ.

| | | |
|---|---|---|
| | gef.: | 1,0 % $CH_3$ |
| $C_{27}H_{43}O_2N$ | ber.: | 3,64% $CH_3$ für 1 Methylimidgruppe. |

In folgendem ist der Ausfall der üblichen Sterinfarbreaktionen für das Solasodin und Solanosodin beschrieben:

Farbreaktionen.

| | Solasodin | Solanosodin |
|---|---|---|
| Salkowski | gelbgrün-rötlich | grün-fluoresz. Ring |
| Liebermann | rot-violettblau grün | roter Ring |
| Lifschütz | blauviolett | violettrot-violett |
| $CH_3COCl+ZnCl_2$ | eosinrot-grün | eosin |
| $SbCl_3$ | – | rot |
| Furfurol/$H_2SO_4$ | tiefblau Methanol: violett Berührungszone: rot | |

**Darstellung von Solanosodin.**

Die bei der Bereitung des Solasodin anfallenden Mutterlaugen ergaben beim Eindampfen ein dunkelbraunes Öl, das nach wiederholtem Behandeln mit kaltem Aceton teilweise fest wurde. Der feste Anteil, 800 mg, wurde durch Aluminiumoxyd chromatographiert; als Lösungsmittel wurde diesmal Benzol verwandt und folgende Fraktionen aufgefangen:

1. 300 ccm Benzol Rosenheim-Reaktion: stark blutrot
2. 100 ccm Benzol Rosenheim-Reaktion: negativ
3. 100 ccm Benzol u. Methanol Rosenheim-R.: rot-blau-grün.

Die Fraktion 1 hinterläßt beim Eindampfen 740 mg Substanz; sie werden in 50 ccm Äther gelöst und auf 7 ccm eingeengt. Der geringe Niederschlag wird abfiltriert und der Rückstand nach dem Eindunsten aus Methanol umgelöst. Es resultieren flache Nadeln vom Schmelzpunkt 174–75°, die im Mischschmelzpunkt mit dem von H. Rochelmeyer[1]) beschriebenen Solanosodin keine Depression geben.

Der Rückstand der zweiten Fraktion erweist sich als eine geringe Menge Solancarpidin. Der Rückstand der dritten Fraktion scheint noch ein Gemisch zu sein.

**Analysen-Ergebnisse:**

Polarisation:

8,980 mg Substanz in Chloroform gelöst. (1 = 2 dm)

$\alpha = -0{,}70^0$; $[\alpha]_D^{17^0} = -195^0$.

**Acetylierung von Solasodin.**

5 g Solasodin werden in 25 ccm Pyridn unter schwachem Erwärmen gelöst und nach dem Abkühlen mit 8 ccm Essigsäureanhydrid versetzt; nach 24 stündigem Stehen wird in Wasser gegossen, ammoniakalisch gemacht und der entstehende Niederschlag abgesaugt. Nach dem Trocknen auf Ton wird die Substanz aus Aceton umgelöst. Da reine Acetat kristallisiert in Form von Blättchen und zeigt den Schmelzpunkt 193–94°. Es läßt sich aus Aceton oder Essigester umlösen.

**Analysen-Ergebnisse:**

3,755 3,810 4,491 5,230 mg Substanz:
10,56 10,72 12,55 14,625 mg $CO_2$;
3,33 3,33 3,950 4,63 mg $H_2O$.
4,882 3,534 mg Substanz: 0,139 ccm $N_2$ (745 mm, 21°)
0,105 ccm $N_2$ (748 mm, 20°)

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| gef.: | C 76,70% | H 9,92% | N 3,24% |
| | 76,73 | 9,78 | 3,41 |
| | C 76,25 | H 9,84 | |
| | 76,29 | 9,91 | |
| $C_{28}H_{41}O_3N$ | ber.: C 76,47 | H 9,41 | N 3,19 |
| $C_{28}H_{43}O_3N$ | ber.: C 76,13 | H 9,81 | N 3,17 |
| $C_{29}H_{43}O_3N$ | ber.: C 76,76 | H 9,56 | N 3,09 |
| $C_{29}H_{45}O_3N$ | ber.: C 76,43 | H 9,96 | N 3,07 |

Bestimmung der Acetylgruppen:

3,775 mg Substanz wurden in Pyridin gelöst und alkalisch verseift; es wurden zur Titration 0,87 ccm n/100 Natronlauge verbraucht.

| | | | |
|---|---|---|---|
| | | gef.: | 9,92 % |
| $C_{28}H_{43}O_3N$ | 1 $CH_3CO$ | ber.: | 9,75 %. |
| $C_{29}H_{45}O_3N$ | 1 $CH_3CO$ | ber.: | 9,45 %. |

Digitoninfällung:

ca. 10 mg Solasodinacetat werden in 10 ccm absolutem Alkohol heiß gelöst, mit 10 ccm einer heißen, 1%igen Digitoninlösung versetzt und 2 ccm Wasser zugefügt. Nach mehrtägigem Stehen war noch keine Trübung zu beobachten.

**Verseifung von Solasodinacetat.**

200 mg Solasodinacetat wurden in 15 ccm 1%iger methylalkoholischer Kalilauge zweieinhalb Stunden lang erhitzt. Die Methanollösung wird eingeengt und scheidet beim Zusatz von Wasser das Verseifungsprodukt ab. Aus Essigester umgelöst erhält man rein weiße Kristalle vom Schmelzpunkt 198 – 98,5 °. Der Mischschmelzpunkt mit reinem Solasodin (Schmelzpunkt 197 – 98 °) liegt scharf bei 198 °.

**Benzoylierung von Solasodin.**

2 g Solasodin wurden in heißem Pyridin gelöst und nach dem Erkalten mit überschüssigem Benzoylchlorid versetzt. Nach 1 stündigem Stehen wurde noch 2 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt und die Reaktions-Lösung in Wasser gegossen. Das Wasser wurde ammoniakalisch gemacht und der entstandene Niederschlag nach dem Ausrühren mit Wasser abgesaugt und getrocknet. Durch Umlösen aus Aceton oder Essigester erhält man weiße Blättchen vom Schmelzpunkt 216 – 17 ° in quantitativer Ausbeute.

**Analysen-Ergebnisse:**

3,272 4,072 mg Substanz: 9,455 11,790 mg $CO_2$,
2,690 3,310 mg $H_2O$.

3,282 2,218 mg Substanz: 0,079 ccm $N_2$ (767 mm, 21 °)
0,055 ccm $N_2$ (767 mm, 20 °)

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | gef.: | C 78,86% | H 9,20% | N 2,82% |
| | | 79,00 | 9,10 | 2,91 |
| $C_{26}H_{39}O_2N$ | | C 78,99 | H 8,64 | N 2,79 |
| Monobenzoat | ber.: | | | |
| $C_{26}H_{41}O_2N$ | | C 78,68 | H 9,01 | N 2,78 |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{26}H_{39}O_2N$ | | C 79,29 | H 7,82 | N 2,26 |
| | Dibenzoat | ber.: | | |
| $C_{26}H_{41}O_2N$ | | C 79,03 | H 8,13 | N 2,25 |
| $C_{27}H_{41}O_2N$ | | C 79,17 | H 8,80 | N 2,72 |
| | Monobenzoat | ber.: | | |
| $C_{27}H_{41}O_2N$ | | C 78,86 | H 9,15 | N 2,71 |
| $C_{27}H_{41}O_2N$ | | C 79,43 | H 7,97 | N 2,26 |
| | Dibenzoat | ber.: | | |
| $C_{27}H_{43}O_2N$ | | C 79,23 | H 8,28 | N 2,25 |

Molekulargewichtsbestimmung nach Rast:

0,182 0,399 mg Substanz: gelöst in 2,471 3,190 mg
Kampfer: $\Delta$ = 4,7° 8,2°
Molekulargewicht gef.: 610 628
Monobenzoat ber.: 501 – 517
Dibenzoat ber.: 605 – 621.

Digitoninfällung:

ca. 10 mg Solasodinbenzoat werden in 10 ccm absolutem Alkohol heiß gelöst, mit 10 ccm einer heißen 1%igen Digitoninlösung versetzt und 2 ccm Wasser zugefügt. Es trat keine Abscheidung des Digitonids ein.

## Hydrierung von Solasodin.

750 mg Platinoxyd wurden in Eisessig bis zur vollendeten Wasserstoffaufnahme geschüttelt; dazu wurde eine Lösung von 500 mg Solasodin in 20 ccm frisch destilliertem Eisessig gegeben. Nach 80 Minuten kam die Wasserstoffaufnahme zum Stillstand. Es wurden 56 ccm $H_2$ aufgenommen; berechnet wurden für 2 $H_2$ 55 ccm. Die Lösung wurde vom Katalysator durch Filtrieren getrennt und unter Kühlung ammniakalisch gemacht. Der ausgeschiedene Niederschlag wurde abgesaugt, getrocknet und aus einer Mischung von Chloroform, Methanol und Aceton umgelöst. Es ergaben sich derbe Prismen, die einen Schmelzpunkt von 286,5 – 88° (Kupferblock) zeigen.

**Analysen-Ergebnisse:**

| | | | |
|---|---|---|---|
| 5,650 | 5,331 mg Substanz: | 16,020 | 15,145 mg $CO_2$ |
| | | 5,670 | 5,360 mg $H_2O$. |

3,174 3,001 mg Substanz: 0,097 ccm $N_2$ (750 mm, 22,5 °)
0,089 ccm $N_2$ (750 mm, 23 °).

gef.: C 77,38% H 11,23% N 3,48%
C 77,49 H 11,25 N 3,38

$C_{26}H_{43}O_2N$ ber.: C 77,74 H 10,85 N 3,49
$C_{26}H_{45}O_2N$ ber.: C 77,35 H 11,24 N 3,47
$C_{27}H_{45}O_2N$ ber.: C 78,00 H 10,92 N 3,37
$C_{27}H_{47}O_2N$ ber.: C 77,63 H 11,35 N 3,36

Polarisation:

20,227 mg Substanz in 5 ccm Chloroform (l = 2 dm)
$\alpha = -0{,}04°$; $[\alpha]_D^{18°} = -4{,}94°$.

Digitoninfällung:

ca. 10 mg des hydrierten Produkts werden in 10 ccm absolutem Alkohol heiß gelöst, mit 10 ccm einer heißen 1%igen Digitoninlösung versetzt und 2 ccm Wasser zugefügt. Nach dem Stehen über Nacht war eine Abscheidung des Digitonids eingetreten.

**Acetylierung des hydrierten Solasodin.**

500 mg Solasodin wurden in 20 ccm Eisessig mit Platinoxyd als Katalysator hydriert. Nach der Entfernung des Katalysators wurde die Eisessiglösung unter guter Kühlung in verdünnten Ammoniak gegossen und der ausgeschiedene Niederschlag abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Das so erhaltene Material wurde in der zur Lösung notwendigen Menge Pyridin heiß gelöst und nach dem Erkalten mit überschüssigem Essigsäureanhydrid versetzt und 24 Stunden stehen gelassen. Nach dem Eingießen in Wasser wurde der entstandene Niederschlag abfiltriert, getrocknet und aus einer Mischung von Methanol und Chloroform umgelöst. Das Acetat bildet weiße Blättchen vom Schmelzpunkt 213–14 °. Der Mischschmelzpunkt mit hydriertem Solasodin vom Schmelzpunkt 288 ° zeigt keine Depression.

**Analysen-Ergebnisse:**

4,782 5,165 mg Substanz: 13,320 14,420 mg $CO_2$;
4,410 4,760 mg $H_2O$;

3,082 3,476 mg Substanz: 0,080 ccm $N_2$ (760 mm, 21,5 °)
0,094 ccm $N_2$ (760 mm, 22 °).

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | gef.: | C 75,99% | H 10,32% | N 3,01% |
| | | 76,16 | 10,32 | 3,13 |
| $C_{28}H_{45}O_3N$ | ber.: | C 75,79 | H 10,23 | N 3,16 |
| $C_{28}H_{47}O_3N$ | ber.: | C 75,44 | H 10,63 | N 3,15 |
| $C_{29}H_{47}O_3N$ | ber.: | C 76,09 | H 10,35 | N 3,06 |
| $C_{29}H_{49}O_3N$ | ber.: | C 75,75 | H 10,75 | N 3,05 |

Digitoninfällung:

ca. 10 mg hydriertes Acetat werden in 10 ccm absolutem Alkohol heiß gelöst, mit 10 ccm einer heißen 1%igen Digitoninlösung versetzt und 2 ccm Wasser zugefügt. Nach mehrtägigem Stehen war noch keine Abscheidung eingetreten.

**Verseifung des hydrierten Solasodinacetates.**

100 mg Acetat werden in 16 ccm Methanol gelöst und nach Zusatz von Kaliumhydroxyd 3 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt; bei starkem Einengen scheiden sich in der Kälte blättchenförmige Nadeln ab, die nach mehrmaligem Umlösen den Schmelzpunkt 208–09 ° besitzen. Der Mischschmelzpunkt mit dem hydrierten Acetat zeigt eine Depression von ca. 20 °, während der Mischschmelzpunkt mit hydriertem Solasodin bei 270–77 ° liegt.

Digitoninfällung:

ca. 10 mg des verseiften Produkts werden in 10 ccm absolutem Alkohol heiß gelöst, mit 10 ccm einer heißen 1%igen Digitoninlösung versetzt und 2 ccm Wasser zugefügt. Es trat sofort Abscheidung des Digitonids ein.

**Darstellung eines Ketons aus Solasodin.**

1 g Solasodin wird in 50 ccm absolutem Benzol gelöst, mit 2 g tertiärem Aluminiumbutylat und 15 ccm absolutem Aceton versetzt und 10 Stunden lang unter Feuchtigkeitsausschluß erhitzt. Die Benzollösung wird mit 10%iger Natronlauge ausgeschüttelt, mit viel Wasser gewaschen und dann mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abde-

stillieren des Benzols im Vakuum wird der Rückstand in Chloroform aufgenommen und nach der Filtration durch eine Aluminiumoxydschicht zur Trockene gedunstet. Durch Umlösen aus Essigester oder Aceton erhält man das Keton in schönen Prismen vom Schmelzpunkt 184 – 85 °.

**Analysen-Ergebnisse:**

4,887 4,369 mg Substanz: 14,115 12,550 mg $CO_2$;
4,390 3,840 mg $H_2O$.
3,177 mg Substanz: 0,096 ccm $N_2$ (746 mm, 23 °).

gef.: C 78,92% H 10,07% N 3,33%
78,80 9,89

$C_{26}H_{37}O_2N$ ber.: C 78,93 H 9,43 N 3,54
$C_{26}H_{39}O_2N$ ber.: C 78,53 H 9,89 N 3,53

$C_{27}H_{39}O_2N$ ber.: C 79,16 H 9,60 N 3,42
$C_{27}H_{41}O_2N$ ber.: C 78,77 H 10,04 N 3,41

Polarisation:

11,693 mg Substanz gelöst in 5 ccm Chloroform (l = 2 dm)
$\alpha = \pm 0.0°$.

Digitoninfällung:

ca. 20 mg Keton werden in 10 ccm absolutem Alkohol heiß gelöst, mit 10 ccm einer heißen 1%igen Digitoninlösung versetzt und 2 ccm Wasser zugefügt. Nach mehreren Tagen war noch keine Trübung eingetreten.

**Abspaltung von Wasser aus Solasodin mittels Aluminiumoxyd.**

1 g Solasodin wird mit 2 g Aluminiumoxyd innig verrieben und im Kugelrohr im Hochvakuum vier Stunden erhitzt. Die Temperatur des Metallbades läßt man innerhalb 3 Stunden von 100 auf 250 ° ansteigen, und hält dann die Temperatur noch eine Stunde zwischen 250 und 280 °. Das Reaktionsprodukt wird mit Chloroform herausgelöst und das Lösungsmittel verdampft. Der Rückstand läßt sich aus Methanol umlösen und bildet weiße Blättchen, die zunächst einen

Schmelzpunkt von 120–150° aufweisen. Mehrmaliges Umlösen führt zu Spitzenfraktionen, die einen Schmelzpunkt von 162–64° besitzen. Diese Fraktion gibt wie alle andern mit Solasonin keine Depression.

**Einwirkung von Salzsäure auf das Reaktionsprodukt mit Aluminiumoxyd.**

100 mg Substanz vom Schmelzpunkt 150–55° werden in 8,5 ccm Methanol und 1 ccm verdünnter Salzsäure 1 Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Nach der Neutralisation mit Ammoniak wird das Produkt mit Wasser gefällt und nach dem Trocknen aus Methanol umgelöst. Es ergeben sich Blättchen vom Schmelzpunkt 171–74°, die mit Solanosodin im Mischschmelzpunkt keine Depression zeigen.

**Darstellung von „Azosolasodin".**

0,5 g Solasodin werden in 10 ccm Äthanol unter Zusatz von 0,5 ccm Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 0,5 g Natriumnitrit in 3 ccm Wasser versetzt. Der ausfallende, weiße Niederschlag wird abfiltriert und getrocknet. Aus Methanol umgelöst erhält man weiße Kristalle vom Schmelzpunkt 195° (u. Zers.).

Löst man das gebildete Produkt in Methanol, so fällt nach Zusatz von 1 Tropfen Ammoniak sofort ein kristalliner Körper vom Schmelzpunkt 190–93° aus, der leicht aus Essigester umzulösen ist, der Mischschmelzpunkt mit Solasodin zeigt keine Depression.

**Darstellung von Solasodin-Jodmethylat.**

2 g Solasodin werden mit überschüssigem Jodmethyl 2 Stunden im Bombenrohr auf dem Wasserbad erhitzt, nach dem Abkühlen wird die erstarrte Maße durch Umlösen aus einer Mischung von Methanol, Chloroform und Aceton gereinigt. Es ergeben sich schön ausgebildete Blättchen vom Schmelzpunkt 248–50° (u. Zers.).

**Analysen-Ergebnisse:**

| | | | |
|---|---|---|---|
| 4,997 | 5,010 mg Substanz: | 11,190 | 11,215 mg $CO_2$ |
| | | 3,750 | 3,670 mg $H_2O$ |
| 3,248 | 4,108 mg Substanz: | 0,070 ccm $N_2$ (756 mm, 23,5°) | |
| | | 0,082 ccm $N_2$ (756 mm, 21°) | |

8,521 11,382 mg Substanz: 3,770 4,985 mg AgJ

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| gef.: | C 61,25% | H 8,42% | N 2,50% | J 23,91% |
| | 61,24 | 8,22 | 2,31 | 23,68 |
| $C_{28}H_{44}O_2NJ$ ber.: | C 60,73 | H 8,01 | N 2,53 | J 22,94 |
| $C_{28}H_{46}O_2NJ$ ber.: | C 60,51 | H 8,35 | N 2,52 | J 22,86 |

**Hofmann'scher Abbau von Solasodinjodmethylat.**

250 mg Solasodinjodmethylat werden in 10 ccm Methanol und 5 ccm Wasser gelöst und mit überschüssigem, frisch gefälltem Silberoxyd 1 Stunde gerührt. Nach dem Abfiltrieren wird das Gemisch von Silberoxyd und Silberjodid mehrmals mit Methanol extrahiert. Die im Vakuum eingedampften Alkohol-Auszüge hinterlassen eine feste Substanz, die bei der Destillation im Hochvakuum (0,01 mm Hg) bei 160–80° ein weißes Sublimat lieferte. Aus Essigester umgelöst erhält man Kristalle vom Schmelzpunkt 196–97°, die im Mischschmelzpunkt mit Solasodin keine Depression geben.

## Lebenslauf.

Ich, Hua Chen, wurde am 6. Oktober 1907 in Kanton geboren. Ich bestand am Gymnasium daselbst im Jahre 1930 die Reifeprüfung und wandte mich daraufhin dem Studium der Chemie an der Yenching-Universität in Peiping zu. Dort erlangte ich im Jahre 1934 den Titel eines B. S. Ich begab mich dann im Jahre 1935 nach Berlin, um dort mein Studium fortzusetzen. Nach dem Sommersemester 1936 exmatrikulierte ich mich in Berlin und studierte seitdem an der hiesigen Johann Wolfgang Goethe-Universität.

Meine akademischen Lehrer waren:

Boehm, Diels, Dieterle, Huf, Koll, Külz, Laibach, Laubender, Lautenschläger, Mannich, Noack, E. Schreiber, H. Schreiber, Schürhoff, Thauer.